
อากาศและมลพิษทางอากาศ

- 15.1 บรรยากาศ (Atmosphere)
- 15.2 Thermal หรือ Temperature Inversion
- 15.3 สารมลพิษในอากาศ (Air Pollutants)
- 15.4 ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนรูปสารประกอบและแก๊สในอากาศ
- 15.5 อนุภาคมลสาร (particulates)
- 15.6 ไฮโดรคาร์บอน
- 15.7 ซัลเฟอร์ไดออกไซด์และอนุพันธ์ของซัลเฟอร์
- 15.8 ออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x)
- 15.9 คาร์บอนไดออกไซด์และสารอื่นที่เกี่ยวข้องกับปรากฏการณ์เรือนกระจก (The greenhouse effect)
- 15.10 คาร์บอนมอนนอกไซด์
- 15.11 โอโซน
- 15.12 โฟโตเคมีคัลสม็อก (photochemical smog)

บทนำ

บรรยากาศ ประกอบด้วย แก๊สหรือสปีชีส์ที่คล้ายกับเป็นผ้าห่มที่ห่อหุ้มโลก เป็นอย่างดี ถ้าปราศจากบรรยากาศ โลกคงจะเกิดภาวะที่ร้อนและหนาวจนเกินไป แต่จากกิจกรรมมนุษย์และจากธรรมชาติที่มีอยู่ในอดีตตั้งแต่เริ่มมีการพัฒนาอุตสาหกรรมจนถึงปัจจุบัน ส่งผลให้บรรยากาศเกิดการเปลี่ยนแปลงในแง่ความเป็นสารพิษ ก่อให้เกิดปัญหามลพิษทางอากาศ อันเป็นภาวะที่มักเกิดกับเมืองใหญ่ที่มีสิ่งก่อสร้างสูง เขตโรงงานอุตสาหกรรมหรือเขตการจราจรติดขัด ซึ่งไม่สามารถทำให้สารมลพิษกระจายออกไปได้ทันทั่วทั้งที่ ทำให้เกิดปัญหาต่อสิ่งมีชีวิตและเศรษฐกิจ

ในบทนี้จะกล่าวถึงองค์ประกอบบรรยากาศทั่วไป และต่อด้วยชนิดของมลพิษที่ควรทราบ โดยเน้นถึงแหล่งเกิดปฏิกิริยา และผลที่มีต่อสิ่งแวดล้อมและสิ่งมีชีวิตตามลำดับ

15.1 บรรยากาศ (Atmosphere)

จากพื้นโลกขึ้นไปจะมีชั้นอากาศที่ห่อหุ้มโลกไว้เนื่องจากผลของแรงดึงดูดของโลกที่เรียกว่า บรรยากาศ ซึ่งพบว่าประกอบด้วยแก๊สต่างๆ ที่สามารถเคลื่อนที่ไปมาได้ หน้าที่สำคัญของบรรยากาศที่ห่อหุ้มโลกคือ

(1) เป็นแหล่งที่ให้และรักษาสมดุลของแก๊สต่างๆ ซึ่งก่อให้เกิดประโยชน์ต่อมนุษย์และสิ่งมีชีวิตที่อยู่บนโลกได้แก่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สออกซิเจน และแก๊สไนโตรเจน

(2) เป็นฉนวนป้องกันรังสีต่างๆ ที่จะมาทำอันตรายต่อมนุษย์และสิ่งมีชีวิตบนโลกได้แก่ รังสีคอสมิก และรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ได้จากแสงอาทิตย์ที่สำคัญคืออัลตราไวโอเล็ต

(3) ควบคุมอุณหภูมิของบรรยากาศให้คงที่หรือทำให้อุณหภูมิโลกเฉลี่ยเปลี่ยนแปลงน้อยมากเนื่องจากดูดรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าจากพลังงานแสง และเป็นตัวกลางที่ถ่ายเทและกระจายความร้อน

ดังนั้นจะเห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงบรรยากาศไม่ว่าจะเกิดจากธรรมชาติหรือมนุษย์ เช่นการเพิ่มอุณหภูมิของโลก หรือการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบในชั้นบรรยากาศจะไปมีผลต่อการรบกวนสมดุลที่มีในบรรยากาศและเกิดปัญหาทางมลพิษได้นั่นเอง

องค์ประกอบของบรรยากาศ

อากาศแห่งที่ระดับพื้นโลกแบ่งตามปริมาตรที่มีได้เป็นสองประเภทคือ องค์ประกอบหลัก (major components) ของอากาศได้แก่ไนโตรเจน(78%) ออกซิเจน (20.95%) องค์ประกอบที่สองคือองค์ประกอบย่อย (minor components) ได้แก่อาร์กอน (0.934%) และคาร์บอนไดออกไซด์ ($5.24 \times 10^{-4}\%$), คริปตอน ($1.14 \times 10^{-4}\%$) และซีนอน ($8.7 \times 10^{-6}\%$) ที่เหลือเป็นแก๊สที่มีปริมาณน้อยมาก (trace gases) ดังแสดงในตาราง 15.1

ตารางที่ 15.1 องค์ประกอบของอากาศ

Gas or species	Volume percent ¹	Major sources	Process for removal from the atmosphere
CH ₄	1.6×10^{-4}	Biogenic ²	Photochemical ³
CO	$\sim 1.2 \times 10^{-5}$	Photochemical, anthropogenic ⁴	Photochemical
N ₂ O	3×10^{-5}	Biogenic	Photochemical
NO _x ⁵	10^{-10} - 10^{-6}	Photochemical, lightning, anthropogenic	Photochemical
HNO ₂	10^{-9} - 10^{-7}	Photochemical	Washed out by precipitation
HN ₃	10^{-8} - 10^{-7}	Biogenic	Photochemical, washed out by precipitation
H ₂	5×10^{-5}	Biogenic, Photochemical	Photochemical
H ₂ O ₂	10^{-8} - 10^{-6}	Photochemical	Washed out by precipitation
HO . ⁶	10^{-13} - 10^{-10}	Photochemical	Photochemical
HO ₂ . ⁶	10^{-11} - 10^{-9}	Photochemical	Photochemical
H ₂ CO	10^{-8} - 10^{-7}	Photochemical	Photochemical
CS ₂	10^{-9} - 10^{-8}	Anthropogenic, biogenic	Photochemical
OCS	10^{-8}	Anthropogenic, biogenic, photochemical	Photochemical
SO ₂	$\sim 2 \times 10^{-8}$	Anthropogenic, photochemical, volcanic	Photochemical
I ₂	0-trace	—	—
CCl ₂ F ₂ ⁷	2.8×10^{-5}	Anthropogenic	Photochemical
H ₂ CCl ₃ ⁸	$\sim 1 \times 10^{-8}$	Anthropogenic	Photochemical

¹ Levels in the absence of gross pollution.

² From biological sources.

³ Reactions induced by the absorption of light energy as described later in this chapter.

⁴ Sources arising from human activities.

⁵ Sum of NO and NO₂.

⁶ Reactive free radical species with one unpaired electron; described later in the chapter; these are transient species whose concentrations become much lower at night.

⁷ A chlorofluorocarbon, Freon F-12.

⁸ Methyl chloroform.

ชั้นของบรรยากาศ

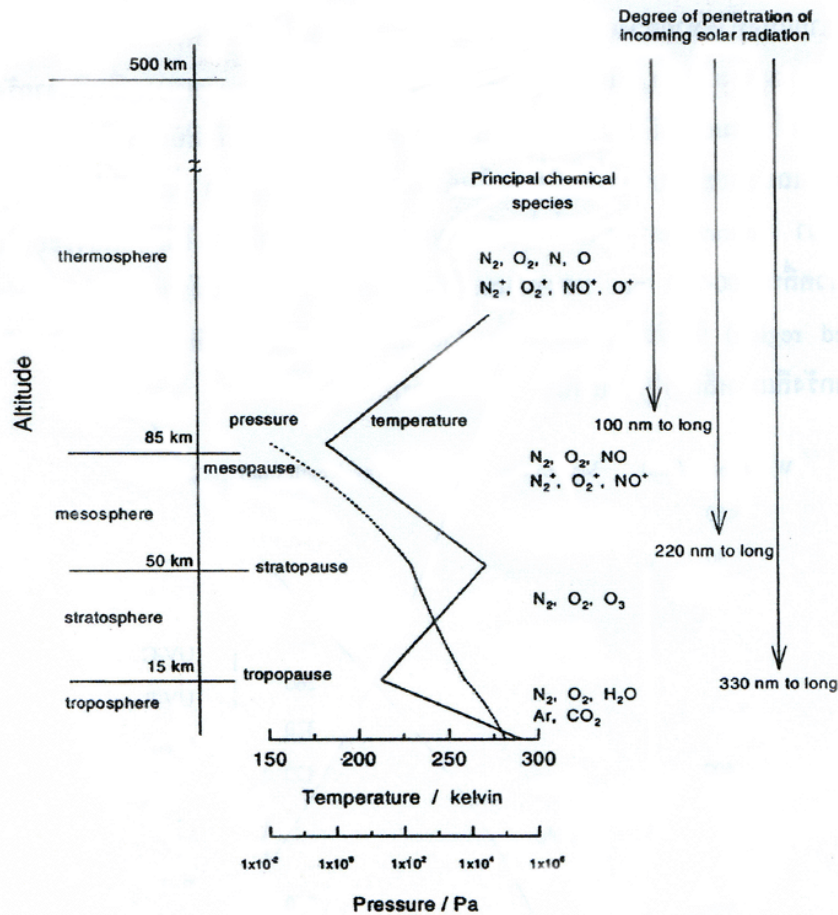
ชั้นของบรรยากาศที่ห่อหุ้มโลกนั้นจะมีอุณหภูมิและชนิดของก๊าซที่มีความสัมพันธ์กับความสูงจากพื้นโลก ดังสรุปได้ในรูปที่ 15.1 โดยแบ่งได้เป็น 4 ชั้น ดังรายละเอียดต่อไปนี้

(1) **โทรโปสเฟียร์ (Troposphere)** เป็นชั้นบรรยากาศที่เกี่ยวข้องกับชีวิตของมนุษย์และสิ่งมีชีวิตมากที่สุด ความสูงครอบคลุมจากผิวที่ติดกับโลกและที่สูงขึ้นไปอีก 10-16 กิโลเมตร เป็นชั้นที่มีมวลอากาศหนาแน่นถึงประมาณ 85% ของอากาศทั้งหมด อากาศในชั้นนี้ไม่เสถียรมีการผสมผสานมากทั้งในแนวตั้งและแนวนอน อุณหภูมิเฉลี่ยบนผิวโลกจะเท่ากับ 14° เซลเซียส ในชั้นนี้จะมีอุณหภูมิลดลงตามลำดับเมื่อมีความสูงจากพื้นโลกมากขึ้น เนื่องจากผลของการดูดซับและแผ่รังสีกลับของพื้นดินและน้ำจากผิวโลก โดยมีอัตราการลดลงตามความสูงเท่ากับ 0.6° เซลเซียสต่อ 100 เมตร

(2) **สตราโตสเฟียร์ (Stratosphere)** สูงถัดจากชั้นโทรโปสเฟียร์และสูงต่อไปถึง 50 กิโลเมตรจากพื้นโลก อากาศค่อนข้างเสถียรในชั้นนี้และพบว่าจะมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นเมื่อสูงมากขึ้นและจะมีค่าสูงสุดเท่ากับ -2° เซลเซียส ณ ที่ความสูง 50 กิโลเมตร เนื่องจากโอโซนซึ่งสามารถดูดซับรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้มีปริมาณสูงขึ้นเมื่อระดับความสูงที่เพิ่มขึ้น

(3) **มีโซสเฟียร์ (Mesosphere)** ชั้นนี้มีความสูงถัดจากชั้นสตราโตสเฟียร์ไปจนถึง 85 กิโลเมตรจากพื้นโลก อุณหภูมิในชั้นนี้จะลดลงเมื่อมีความสูงเพิ่มมากขึ้นโดยที่ความสูง 85 กิโลเมตรจะมีอุณหภูมิต่ำกว่า -90° เซลเซียส อากาศในชั้นนี้จะพบว่ามีอยู่ในรูปไอออนด้วย ได้แก่ N_2^+ , O_2^+ และ NO^+

(4) **เทอร์โมสเฟียร์ (Thermosphere)** หรือ **ไอโอโนสเฟียร์ (Ionosphere)** เป็นชั้นที่สูงจากพื้นโลก 85 กิโลเมตรขึ้นไปถึง 500 กิโลเมตร อุณหภูมิจะสูงขึ้นตามความสูงที่เพิ่มมากขึ้นโดยที่ความสูง 500 กิโลเมตรจะมีอุณหภูมิเท่ากับ 1200° เซลเซียส ออกซิเจนและไนโตรเจนที่มีในชั้นนี้จะอยู่ในรูปประจุไฟฟ้าบวกและอะตอมได้แก่ O_2^+ , O^+ , N_2^+ , NO^+ , N และ O



รูปที่ 15.1 ชั้นของบรรยากาศซึ่งแสดงถึงอุณหภูมิ ความดัน สปีชีส์ของสารและพลังงาน แสงอาทิตย์ เส้นที่บ่งชี้ถึงอุณหภูมิ เส้นจุดไข่ปลาหมายถึงความดัน

แถบรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องกับการเกิดมลพิษทางอากาศ

กระบวนการที่ทำให้องค์ประกอบและสารมลพิษในอากาศเกิดปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญนั้นเกิดจากแสงที่ได้จากดวงอาทิตย์ รูปที่ 10.2 แสดงรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าสำคัญซึ่งเกี่ยวข้องกับการเกิดมลพิษทางอากาศ โดยเฉพาะรังสีอัลตราไวโอเล็ต (ultraviolet) ซึ่งเริ่มจากรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นที่ 50-400 nm มีข้อสังเกตว่าชื่อของรังสีอัลตราไวโอเล็ตนั้นเริ่มต้นมาจากแถบรอยต่อกับช่วงรังสีมองเห็นด้วยตา (visible region) ที่เป็นสีม่วง (violet) จึงได้ตั้งชื่อว่า ultraviolet รังสีที่มองเห็นด้วยตาได้ซึ่งเริ่มจากสีม่วงไปถึงสีแดงจะอยู่ในช่วงความ

Wavelength (nm)	Major range	Wavelength (nm)	Subrange
<50	X-rays		
50	Ultraviolet	200	UV-C
		280	UV-B
		320	UV-A
400			
	Visible	400	Violet
			⋮
750			Red
	Infrared	4,000 (4 μm)	Thermal IR
			100,000 (100 μm)

รูปที่ 15.2 สเปกตรัมของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงที่เกี่ยวข้องกับทางสิ่งแวดล้อม

15.2 Thermal หรือ Temperature Inversion

การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของอากาศจะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของมวลอากาศในบรรยากาศซึ่งเกิดได้ 2 แบบ

1. **เคลื่อนที่ในแนวระดับ (horizontal motion)** คือการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของอากาศจากที่แห่งหนึ่งไปยังที่อีกแห่งหนึ่ง เนื่องจากความแตกต่างของอุณหภูมิ ตัวอย่างเช่น การเกิดลมบก ลมทะเล ลมกลางหุบเขา เป็นต้น ซึ่งลักษณะการเคลื่อนที่แบบนี้ก็เป็นวิธีหนึ่ง ที่ช่วยลดความเข้มข้นของสารพิษลงได้

2. เคลื่อนที่ในแนวตั้ง (**Vertical temperature motion**) คือการเคลื่อนที่ของมวลอากาศในแนวตั้ง อันเกิดจากความแตกต่างของอากาศและแรงโน้มถ่วงโลก ถ้าการเคลื่อนที่ของอากาศแบบนี้มีความผิดปกติไปกล่าวคือ อากาศเย็นอยู่ด้านล่างและอากาศร้อนอยู่ด้านบน ก็จะส่งผลให้การเคลื่อนที่ของอากาศเกิดไม่ได้ทำให้มลพิษไม่ผสมผสานกัน เรียกสภาวะอากาศมลพิษทางอากาศแบบนี้ว่า Temperature หรือ Thermal inversion

15.3 สารมลพิษในอากาศ (Air Pollutants)

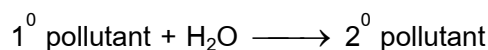
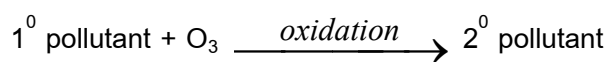
การจำแนกสารมลพิษในอากาศ จากแหล่งที่ให้ออกมา แบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ

1. มลพิษปฐมภูมิ (Primary pollutants) เป็น pollutants ที่ถูกปล่อยออกมาจากแหล่ง emission source โดยตรง

2. มลพิษทุติยภูมิ (Secondary pollutants) เป็น pollutants ที่เกิดขึ้นในบรรยากาศเนื่องจากการผสม หรือเกิดปฏิกิริยาระหว่าง primary pollutants

ในการวิเคราะห์เพื่อจำแนกชนิด pollutants จาก emission จะกระทำได้โดยเก็บตัวอย่างพวก primary pollutants จาก emission source โดยตรงซึ่งอาจเป็น stationary source (แหล่งที่อยู่กับที่) หรือจาก mobile source (แหล่งที่เคลื่อนที่) เมื่อเก็บตัวอย่างอากาศทั้งหมดและทำการวิเคราะห์ จะทราบชนิดของ secondary pollutants ได้จากผลที่ทราบจากการวิเคราะห์ primary pollutants

ตัวอย่าง 2^0 pollutants เช่น



ชนิดและตัวอย่างมลพิษปฐมภูมิและทุติยภูมิดังสรุปในตารางที่ 10.2

ตารางที่ 15.2 การจำแนกชนิดของมลพิษทางอากาศ

ชนิด	มลพิษปฐมภูมิ	มลพิษทุติยภูมิ	มนุษย์ทำขึ้นจาก
สารประกอบที่มีกำมะถัน	SO ₂ , H ₂ S	SO ₃ , H ₂ SO ₄ , MSO ₄	การเผาไหม้เชื้อเพลิงที่มีกำมะถันอยู่
สารประกอบที่มีไนโตรเจน	NO, NH ₃	NO ₂ , MNO ₃	การรวมกันของสารประกอบไนโตรเจนกับออกซิเจนในภาวะที่มีอุณหภูมิสูง
สารประกอบที่มีคาร์บอน	C ₁ -C ₃ compounds	aldehyde, ketone, acid	การเผาไหม้เชื้อเพลิงหรือขบวนการกลั่นตัวทำละลาย
ออกไซด์ของคาร์บอน	CO, CO ₂	ไม่มี	การเผาไหม้
ฮาโลเจน	HF, HCl	ไม่มี	การถลุงโลหะ

15.4 ปฏิกริยาที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนรูปสารประกอบและแก๊สในอากาศ

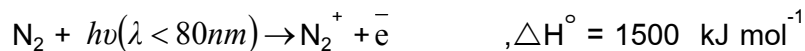
ปฏิกริยาสำคัญที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงรูปสารประกอบและแก๊สในอากาศ ได้แก่

1. ปฏิกริยาเนื่องจากรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าจากแสงอาทิตย์ ตัวอย่าง เช่น

ปฏิกริยาการแตกตัว (dissociation)



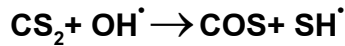
ปฏิกริยาไอออไนเซชัน (ionization)



2. ปฏิกริยาที่มีน้ำเข้ามาเกี่ยวข้อง



3. ปฏิกิริยาของสารหรือแก๊สในบรรยากาศกับอนุมูลไฮดรอกซิลฟรีแรดิคัล (OH[•])



ตัวอย่าง ปฏิกิริยานี้มีผลทำให้เกิดสารมลพิษในอากาศหลายชนิดด้วยกัน ชนิดของสารมลพิษที่สำคัญที่จะกล่าวถึง จะเป็นเฉพาะที่กำหนดให้ตรวจวัดในบรรยากาศทั่วไปได้แก่ อนุภาคมลสาร (particulates) ออกไซด์ไนโตรเจน (NO_x) ออกไซด์ซัลเฟอร์ (SO_x) คาร์บอนมอนนอกไซด์ (CO) ไฮโดรคาร์บอน (HC) และโอโซน (O₃) ซึ่งจะกล่าวในรายละเอียดของแต่ละชนิดตามลำดับ

15.5 อนุภาคมลสาร (particulates)

เป็นของแข็งหรืออนุภาคของเหลวขนาดเล็กที่สามารถแขวนลอยได้ในบรรยากาศและมองไม่เห็นด้วยตาเปล่า เกิดจากการอินทรีย์ เช่นไฮโดรคาร์บอนหรืออินทรีย์ เช่นตะกั่ว สังกะสี เหล็ก จากแหล่งธรรมชาติและมนุษย์ทำขึ้นโดยกระบวนการตั้งแต่กระบวนการบด กระบวนการทางเคมีและชีวเคมี การแบ่งประเภทของอนุภาคมลสารจึงอาจแบ่งได้ตามขนาด รูปร่างหรือองค์ประกอบของอนุภาคมลสาร เส้นผ่าศูนย์กลางของอนุภาคมลสารเป็นสมบัติที่สำคัญที่ใช้แบ่งประเภทของอนุภาคมลสาร ซึ่งจะบอกได้ถึงพฤติกรรมในอากาศ ดังแสดงในรูปที่ 15.3

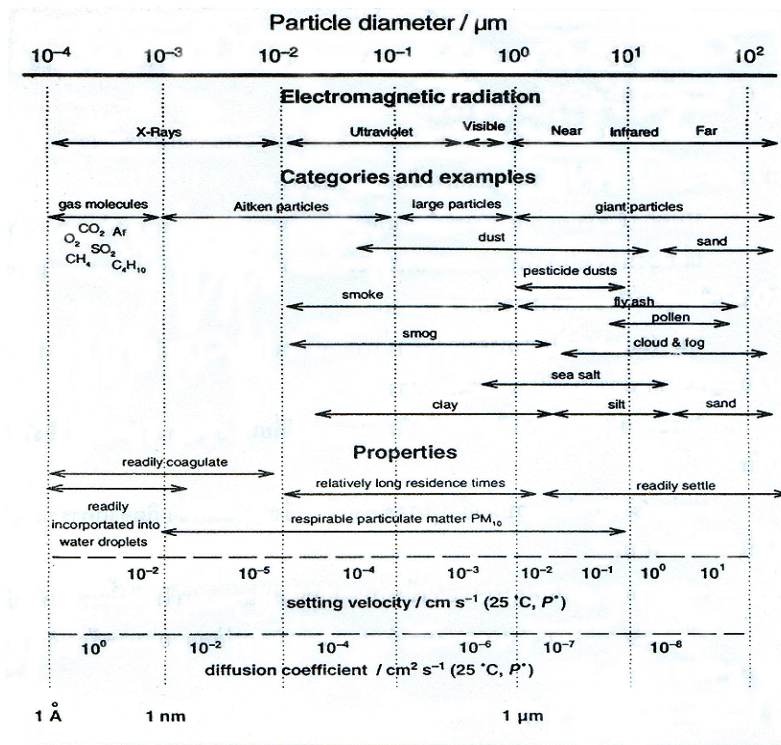
คำสามัญทั่วไปที่ใช้เรียกอนุภาคมลสารมีดังนี้

ฝุ่น (dust) เป็นอนุภาคของแข็งที่มีขนาดใหญ่กว่าประเภทที่แขวนลอย อยู่ในบรรยากาศได้ไม่นานก็จะตกลงสู่พื้นโลก

แอโรซอล (aerosol) ใช้เรียกอนุภาคของแข็งหรือหยดของเหลว (รวมถึงหมอกควันและละอองน้ำ) ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางน้อยกว่า 100 μm

หมอก (fog) คือละอองน้ำที่เกิดจากการฟุ้งกระจายของของเหลวในบรรยากาศ

ละอองน้ำ (mist) เป็นหยดของเหลวขนาดเล็กหรือหยดน้ำที่ฟุ้งกระจายในอากาศและมีขนาดใหญ่พอที่จะตกลงมาจากบรรยากาศ



รูปที่ 15.3 ประเภทและสมบัติของอนุภาคมลพิษในอากาศ

ฟุ้ง (fume) เป็นอนุภาคของแข็งขนาดเล็กซึ่งเกิดการรวมตัวของแก๊สจากการกลั่นตัวหรือปฏิกิริยาเคมีต่างๆ เช่น การระเหิด การหลอม

ไอรระเหย (vapours) เป็นสารซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนของเหลวหรือของแข็งให้กลายเป็นแก๊ส

เขม่า (soot) ประกอบด้วยอนุภาคของแข็งที่มีขนาดเล็กซึ่งเกิดจากการรวมตัวของเชื้อเพลิงที่มีคาร์บอนอยู่

ควัน (smoke) เป็นอนุภาคของแข็งขนาดเล็กซึ่งเกิดจากเผาไหม้เชื้อเพลิงที่ไม่สมบูรณ์

ขี้เถ้า (fly ash) คืออนุภาคหรือขี้เถ้าขนาดเล็กที่ถูกปล่อยออกมาพร้อมกับการเผาไหม้

จากรูปที่ 15.3 จะเห็นได้ว่าการแปรประเภทของอนุภาคมลสารนั้นจะใช้ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเป็นหลักเนื่องจากเป็นตัวชี้ถึงความสามารถในการผ่านเข้าสู่ระบบทางเดิน

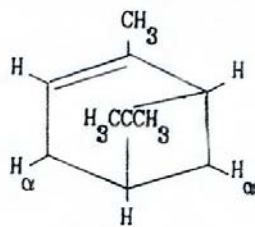
15.6 ไฮโดรคาร์บอน

แหล่ง

สารประกอบไฮโดรคาร์บอนในบรรยากาศ ได้แก่

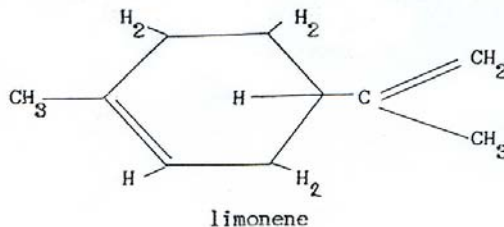
1. มีเทน (CH_4) ซึ่งเกิดจากการย่อยสลายสารอินทรีย์ของพวกแบคทีเรีย เป็นแหล่งที่ให้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนมากที่สุดคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ได้ 54.6 %

2. เทอปีน (terpene) ซึ่งถูกปล่อยออกจากต้นไม้คิดเป็น 29.9 % ชนิดต้นไม้ที่ให้คือที่อยู่ใน family Conifere, Myrtaceace และ genus Citrus ชนิดของเทอปีนที่พบเสมอคือ α -pinene



α -pinene

หรือพวกต้นไม้ที่มีรสเปรี้ยว เช่น ส้ม, มะนาว หรือพวกสนเข็ม พบว่าจะให้ terpene ชนิด limonene ปล่อยออกมาในบรรยากาศ



limonene

เนื่องจากโครงสร้างเทอปีนมีพันธะคู่อยู่ในแต่ละโมเลกุล ฉะนั้นจึงเป็นสารที่ reactive มากในบรรยากาศโดยเฉพาะกับอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล และจะถูกออกซิไดส์ได้ง่ายด้วยโอโซน (O₃) .ในบรรยากาศ

แหล่งที่ให้ไฮโดรคาร์บอนในบรรยากาศสรุปได้ดังตารางที่ 15.3

ตารางที่ 15.3 แหล่งของไฮโดรคาร์บอนในบรรยากาศ

Source	Emissions, percent of total	
	Global ¹	United States ¹
Petroleum		
Refining	7.2	3.7
Oils and distillates	0.4	4.0
Gasoline	38.5	48.4
Evaporation in transfer and storage	8.8	8.3
Coal		0.6
Heating	2.3	-
Power generation	0.2	-
Industrial uses	0.8	-
Wood (fuel and forest fires)	2.2	8.8
Incinerators and refuse burning	28.3	10.6
Solvent evaporation	11.3	15.6

¹Based on an estimated annual total of 88 million tons Adapted from data in E.Robinson and R.C. Robbins, Sources, Abundance, and Fate of Gaseous Atmospheric Pollutants Supplement, Menlo Park, Calif.:Stanford Research Institute, 1969.

²Based on an estimated annual total of 32 million tons of hydrocarbons Adapted from data in National Inventory of Air Pollutant Emissions, U.S. Department of Health, Education, and Welfare, 1968, p. 13.

ซึ่งชนิดของ hydrocarbon ชนิดที่ปล่อยสู่บรรยากาศที่ได้จากกิจกรรมมนุษย์นั้นสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ Aliphatic hydrocarbons และ Aromatic hydrocarbon

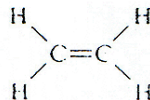
Aliphatic hydrocarbon ได้แก่

อัลเคน (Alkane) พบว่าชนิดที่มีคาร์บอนอะตอมน้อยกว่าหรือเท่ากับ 6 อะตอมจะอยู่ในบรรยากาศในสถานะที่เป็นแก๊ส ส่วนชนิดที่มีอะตอมของคาร์บอนมากกว่า 20 จะอยู่ในรูปของอนุภาคมลสารหรือถูกดูดด้วยอนุภาคในบรรยากาศ

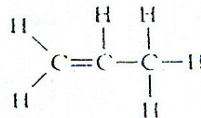
อัลคีน (Alkene) เกิดจากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ อุตสาหกรรมเหล็ก และอุตสาหกรรมปิโตรเลียม ที่ใช้มากส่วนใหญ่จะเกี่ยวข้องกับอุตสาหกรรม โพลีเอทีลีน โพลีโพรพีลีน โพลีสไตรีน

ชนิดของสารอัลคีนที่ใช้ในอุตสาหกรรมได้แก่

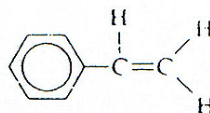
Ethylene



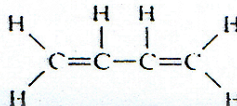
Propylene



Styrene



Butadiene



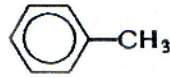
Aromatic hydrocarbons แบ่งเป็น 2 กลุ่ม

(ก) ประเภทที่มีวงแหวนเบนซีน (benzene ring) เดียว

(ข) ประเภทที่มีวงแหวนเบนซีนมากกว่าหนึ่งเรียกว่า polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH,PNA)

ชนิดของ aromatic hydrocarbons ที่ใช้มากในอุตสาหกรรมได้แก่

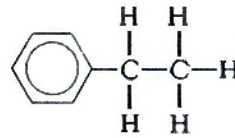
Toluene



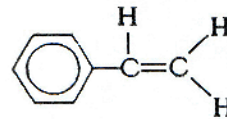
Benzene



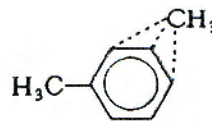
Ethylbenzene



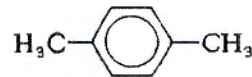
Styrene



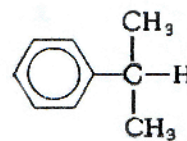
Xylene (all grades)



p-Xylene



Cumene



15.7 ซัลเฟอร์ไดออกไซด์และอนุพันธ์ของซัลเฟอร์

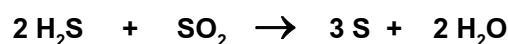
ที่พบในบรรยากาศคือ SO_2 , H_2S และ SO_3 (H_2SO_4 และ MSO_4 ถือเป็นอนุภาคมลสารจะไม่รวมกับพวกนี้) การวิเคราะห์ทั่วไปจะจัดในรูปของ SO_2 เนื่องจากพบว่าจาก emission source โดยตรงนั้นจะพบ SO_3 ปนอยู่กับ SO_2 เพียง 1-3 % เท่านั้น ทั้งพบว่า SO_3

แหล่งที่มาของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่มีในบรรยากาศเกิดจาก

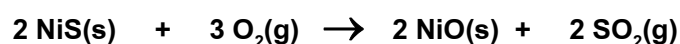
(1) ธรรมชาติ ได้แก่ ภูเขาไฟระเบิด การย่อยสลายต้นไม้ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแบคทีเรีย ซึ่งรวมให้ถึง 55.2 %

(2) กิจกรรมมนุษย์

2.1 การเผาไหม้เชื้อเพลิงโดยเฉพาะจากถ่านหินซึ่งมีซัลเฟอร์เฉลี่ย 1-9 % ส่วนในน้ำมันดิบจะมีซัลเฟอร์ 1-3 % แต่เมื่อถูกผลิตเป็นแก๊สโซลีนจะมีซัลเฟอร์เหลืออยู่เพียง 100-300 ppm กระบวนการกลั่นน้ำมันและแก๊สในโรงงานปิโตรเลียมก็เป็นแหล่งสำคัญที่มีการกำจัดซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ปะปน ซึ่งแก๊สทั้งสองนี้จะถูกกำจัดต่อโดย Claus reaction ได้เป็นกำมะถันที่เป็นของแข็ง



2.2 อุตสาหกรรมการถลุงโลหะอื่นๆ ที่ไม่ใช่พวกเหล็กได้แก่ การถลุงแร่เนื่องจากโลหะมีค่าส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปสินแร่ซัลไฟด์ ซึ่งจะต้องกำจัดออกโดยการเผาในบรรยากาศแล้วให้ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกมาด้วยดังสมการ



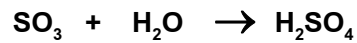
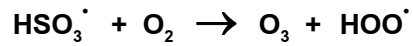
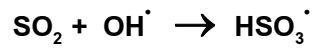
สารประกอบซัลเฟอร์รูปอื่นๆ จะอยู่ในรูปรีดิวซ์ ได้แก่ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ซึ่งมีแหล่งที่ปล่อยคือจากธรรมชาติ เช่น ภูเขาไฟ หรือจากการย่อยสลายสารด้วยแบคทีเรียในภาวะที่ไร้ออกซิเจน

ปฏิกิริยาการสลายตัวของ SO_2 ในบรรยากาศ

SO_2 ในบรรยากาศมีอายุประมาณ 3 วัน หลังจากนั้นจะถูกเปลี่ยนรูปไปในรูปแบบต่างๆ โดยอาศัยปฏิกิริยาต่อไปนี้

1. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยแบ่งเป็น 2 ประเภทคือ

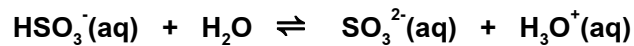
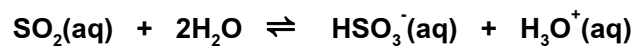
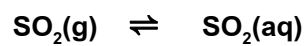
Homogeneous reactions ซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะเกิดปฏิกิริยากับสารที่ว่องไวในบรรยากาศได้ดีในวันที่ท้องฟ้าปลอดโปร่ง กลไกการเกิดมีดังนี้



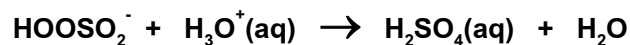
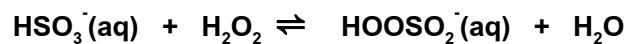
ปฏิกิริยารวมคือ



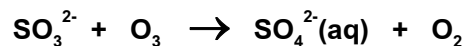
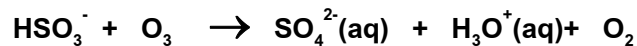
Heterogeneous reaction พบว่าเป็นปฏิกิริยาหลักของออกซิเดชันของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ โดยมักเกิดในวันที่บรรยากาศมีเมฆหรือหมอกหนาแน่น เนื่องจากความสามารถในการละลายในน้ำได้ของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ทำให้เกิดกรดได้ตั้งสมการ



HSO_3^- จะทำปฏิกิริยาต่อกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

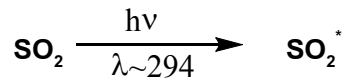


โอโซนก็เป็นออกซิเดนต์อีกประเภทที่ทำปฏิกิริยากับไบซัลไฟท์ไอออนและซัลไฟท์ไอออนที่เกิดจากปฏิกิริยาข้างต้นดังนี้

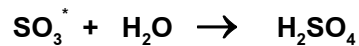
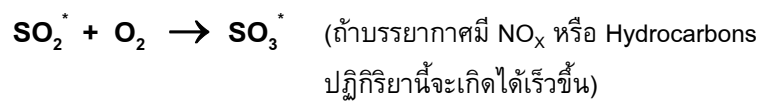


2. ปฏิกริยากับแสง (Photochemical reaction)

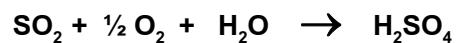
เป็นปฏิกิริยาที่ต้องอาศัยแสงแดดเข้ามาช่วย โดยช่วงความยาวคลื่นที่จะให้เกิด SO₂ ที่สภาวะเช้าจะเกิดที่ 294 nm



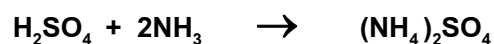
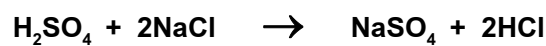
SO₂^{*} จะเกิดปฏิกิริยาต่อกับ O₂ หรือ H₂O ในบรรยากาศดังนี้



มีการศึกษาว่าในสภาวะที่มีแสงแดดเมื่อ SO₂ มีความเข้มข้น 5-30 ppm และมีความชื้น 32-91 % ปฏิกิริยาที่เกิดทั้งหมดคือ

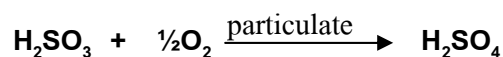
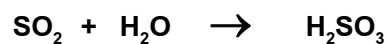


ถ้าบรรยากาศมีเกลือของโลหะเช่น NaCl หรือ NH₃ อยู่ก็จะเปลี่ยนรูปต่อเป็นเกลือซัลเฟต เช่น



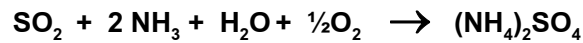
3. ปฏิกริยาเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic reaction)

เกิดในสภาวะที่มีความชื้นสูงและมีอนุภาคมลสาร (particulate) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



กรด H₂SO₄ ที่เกิดจะทำปฏิกิริยาต่อกับเกลือโลหะหรือแอมโมเนียได้เหมือนกรณีแรก

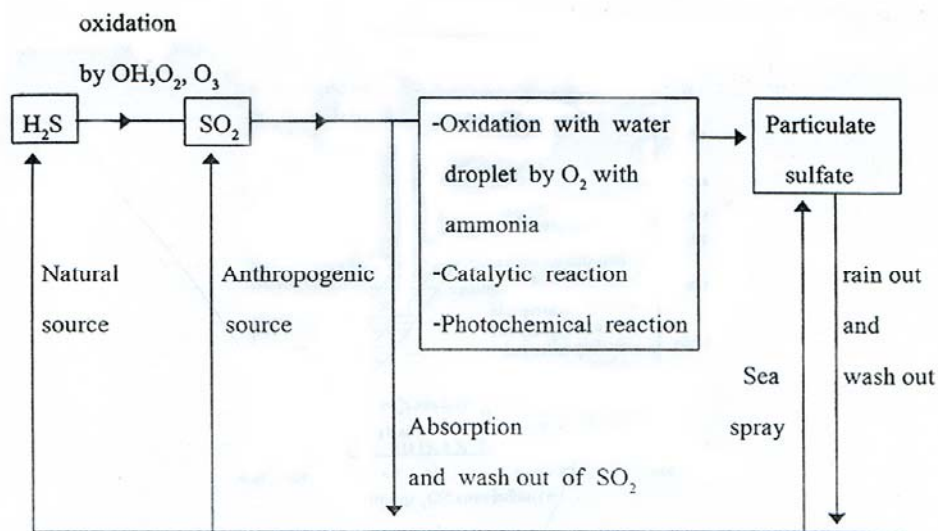
4. ทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียเมื่อมีความชื้น



ในส่วนของการสลายของ SO_2 นั้น พบว่าในที่สุดจะถูกเปลี่ยนเป็นกรดซัลฟูริก-ซัลเฟตและกรดไฮโดรคลอริก ลงมาสู่ผิวดินพร้อมน้ำฝนซึ่งเป็นเหตุให้น้ำฝนมีค่าพีเอชต่ำ เรียก น้ำฝนนี้ว่าฝนกรด (acid rain) (ค่าพีเอชช่วง 5.0-2.1 ทำให้เกิดความเสียหายต่อดิน)

ในการศึกษาการสลายตัวของ SO_2 พบว่า ครึ่งหนึ่งของปริมาณของ SO_2 จะสลายตัวโดยปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดเป็นเกลือซัลเฟต หรือกรดซัลฟูริก และที่เหลืออีกครึ่งหนึ่งจะถูกกำจัดโดยอาจจะรวมกับน้ำหรือกรณีที่ไม่รวมก็ตามบนพื้นดิน พืชผัก และในน้ำ

วัฏจักรของ SO_x สรุปได้ดังรูปที่ 15.4



รูปที่ 15.4 วัฏจักรของสารประกอบซัลเฟอร์ที่เกี่ยวข้องกับมลพิษทางอากาศ

ผลของ SO_2

1. ผลของ SO_2 ต่อมนุษย์

เนื่องจาก SO_2 และ H_2SO_4 ละลายน้ำได้ดี เมื่อร่างกายหายใจเข้าไปก็จะซึมผ่านเข้าทางโพรงจมูก , คอ และลิ้นไก่ มีผลต่อต่อสุขภาพต่างๆ เช่น ทำให้ผู้ป่วยหลอดลมมีสุขภาพมีสุขภาพเลวลง มีผลข้างเคียงต่อการก่อให้เกิดโรคหัวใจ

พบว่าถ้ามีอนุภาคมลสารปนกับ SO₂ จะมีผลแบบเสริม (Synergic effect) กล่าวคือจะรวมตัวกันเป็นเกลือซึ่งจะเสถียรกว่า SO₂ หรือ particulates ตัวเดียวถึง 2 เท่า และทำให้เกิดผลต่อร่างกายมนุษย์มากขึ้น

2. ผลของ SO₂ ต่อพืช

จะเข้าทางปากใบ (stomata) ไปทำปฏิกิริยากับ aldehyde ในพืชเกิดเป็น hydroxysulfuric acid บางส่วนของกัญออกซิไดส์เป็นกรดซัลฟูริก ซึ่งสารที่เกิดทำให้ใบมีสีซีดลงและเติบโตช้าลง

3. การเกิดฝนกรด

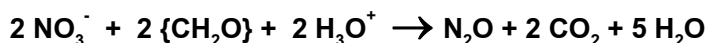
ผลกระทบฝนกรดจะอธิบายสรุปในหัวข้อออกไซด์ของไนโตรเจน

15.8 ออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x)

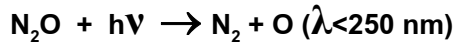
ชนิดของออกไซด์ของไนโตรเจนได้แก่ N₂O, NO, NO₂, N₂O₅ และ NO₃ แต่ชนิดที่มักพบในบรรยากาศทั่วไปคือ ไนตรัสออกไซด์ (N₂O), ไนตริกออกไซด์ (NO) และ ไนโตรเจนออกไซด์ (NO₂) โดยเฉพาะ NO และ NO₂ ซึ่งเกิดได้เองตามธรรมชาติ (Natural source) และจากการกระทำของมนุษย์ (Antropogenic source) นั้นพบว่าเป็นสารที่ว่องไวและจะทำปฏิกิริยาต่อในบรรยากาศและส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในน้ำ อันก่อให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพและความเป็นอยู่ต่อมนุษย์

แหล่งและปฏิกิริยาของ NO_x

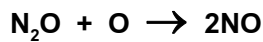
ไนตรัสออกไซด์ (N₂O) เป็นแก๊สที่ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเกิดได้เองตามธรรมชาติโดยปฏิกิริยา denitrification ของธาตุไนโตรเจนในรูปไนเตรทไอออนที่มีในดินที่มีออกซิเจนน้อยดังสมการ



แล้วถูกปล่อยในบรรยากาศชั้นโทรโปสเฟียร์ จากนั้นจะค่อยๆ เคลื่อนที่ต่อไปยังอากาศชั้นสตราโตสเฟียร์ และเกิดโฟโตลิซิสต่อได้ที่ความสูงจากพื้นโลกมากกว่า 20 กิโลเมตร ได้เป็นสองสมการต่อไปนี้



N_2O สามารถที่จะเกิดปฏิกิริยาต่อกับอะตอมของออกซิเจนเกิดเป็นไนตริกออกไซด์ ดังสมการ

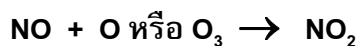


จากปฏิกิริยาดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าไนตริกออกไซด์จัดเป็นมลพิษปฐมภูมิ โดยจะสามารถให้ไนตริกออกไซด์ที่เป็นสารมลพิษทุติยภูมิที่จะกล่าวถึงต่อไป แต่อย่างไรก็ตาม ปัจจุบันนักสิ่งแวดล้อมได้ให้ความสำคัญไนตริกออกไซด์มากขึ้นเนื่องจากเป็นที่ทราบกันว่าให้ผลร่วมต่อการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกด้วย เพราะสมบัติของตัวสารเองและเป็นออกไซด์ของไนโตรเจนที่มีความเข้มข้นสูงที่สุดในบรรยากาศ (0.3 ppm) โดยมีอัตราการปล่อยที่มีแนวโน้มในการเพิ่ม 0.3 % ต่อปี

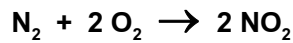
ไนตริกออกไซด์ (NO) เป็นแก๊สที่ไม่มีสีและไม่เสถียรในบรรยากาศ จัดเป็นมลพิษทั้งประเภทปฐมภูมิและทุติยภูมิ เกิดได้จากธรรมชาติและจากกิจกรรมมนุษย์ซึ่งมีการใช้เชื้อเพลิงในการเผาไหม้เพื่อใช้ในกระบวนการทางอุตสาหกรรมรวมถึงในเครื่องยนต์ต่างๆ กระบวนการเผาไหม้ที่ก่อให้เกิดอนุภาคในบรรยากาศสูงขึ้น จึงเป็นเหตุให้แก๊สที่มีมากที่สุดในบรรยากาศ (79%) คือไนโตรเจนเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนในบรรยากาศดังสมการ



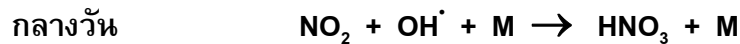
ลำดับประเภทเชื้อเพลิงที่ปล่อยไนตริกออกไซด์เรียงจากปริมาณมากไปน้อยได้ดังนี้ ถ่านหิน > น้ำมันปิโตรเลียม > แก๊ส สำหรับจากธรรมชาตินอกจากไนตริกออกไซด์จะให้ไนตริกออกไซด์ได้จากดังกล่าวไปแล้ว พบว่าฟ้าผ่าก็เป็นแหล่งกำเนิดหลักของไนตริกออกไซด์และเกิดปฏิกิริยาได้เหมือนกับการเผาไหม้ได้เช่นกัน NO เป็นแก๊สที่ว่องไวจึงพบว่าหลังจากที่ถูกปล่อยในบรรยากาศได้ 4-6 วัน ก็จะถูกออกซิไดส์ต่อยอะตอมของออกซิเจนหรือโอโซนแล้วให้ไนโตรเจนไดออกไซด์ได้ดังนี้



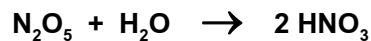
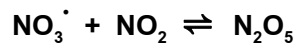
ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) เป็นแก๊สที่มีสีน้ำตาลปนแดงจัดเป็นมลพิษทั้งประเภทปฐมภูมิและทุติยภูมิ แหล่งที่มาจากทั้งธรรมชาติและมนุษย์ทำโดยพบว่าทั้งการเผาไหม้เชื้อเพลิงและจากฟ้าผ่าจะให้ไนโตรเจนไดออกไซด์ได้ดังสมการ



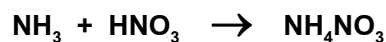
ไนโตรเจนไดออกไซด์จะให้กรดไนตริก โดยจะมีกลไกการเกิดในเวลากลางวันและกลางคืนที่ต่างกัน



กลางคืน จะมีอนุมูลอิสระไนเตรทเข้ามาเกี่ยวข้องกับดว้ยและเกิดปฏิกิริยาต่อเนืองจนได้เป็นกรดไนตริก ดังนี้



กรดไนตริกจะถูกกำจัดให้ออกจากบรรยากาศได้ทั้งในรูปของเหลวหรือแห้งก็ได้ลงสู่พื้นโลกในบางกรณีกรดไนตริกจะทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียซึ่งระเหยจากปัสสาวะของสัตว์และสารประกอบอินทรีย์ไนโตรเจนได้เป็นสารประกอบแอมโมเนียไนเตรทดังนี้

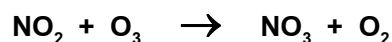
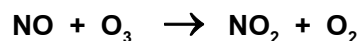


แอมโมเนียที่เกิดขึ้นจะถูกกำจัดจากบรรยากาศสู่พื้นโลกโดยอาจรวมตัวกับน้ำหรืออยู่ในรูปแอมโรซอลที่เป็นของแข็ง

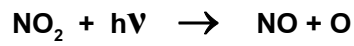
NO_x โดยเฉพาะไนตริกออกไซด์เป็นสารเคมีเริ่มต้นหลักที่เกี่ยวข้องกับการเกิดโฟโตเคมีคัลสม็อกซึ่งก่อให้เกิดสารมัธยันต์ที่ก่อให้เกิดปัญหาต่อสุขภาพมนุษย์ ปฏิกิริยาการเกิดนี้จะกล่าวในตอนท้าย

ตัวอย่างวัฏจักรของ NO_x แสดงในรูปที่ 10.5 ซึ่งรวมปฏิกิริยาที่เกิดจาก NO และ NO_2 ด้วย ซึ่งสุดท้าย NO_x จะกลายเป็น nitrite หรือ nitrate ที่รวมกับอนุภาคมลพิษโดยเกิดผ่านบางปฏิกิริยาดังตัวอย่าง

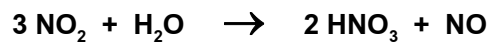
1. ออกซิเดชันโดยโอโซน คือ



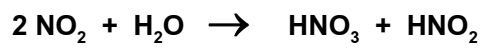
2. ปฏิกิริยากับแสง



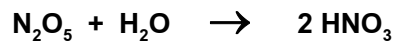
ปฏิกิริยาหลังจากนี้อาจเกิดได้ดังนี้คือ



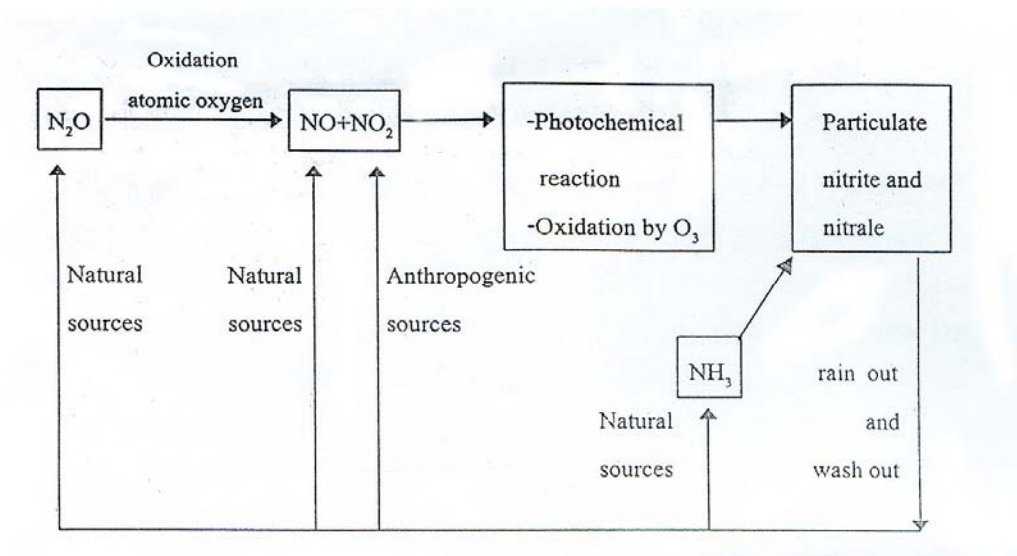
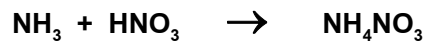
หรือ



แต่พบว่าปฏิกิริยาที่ให้ HNO_3 เร็วที่สุดเกิดดังนี้



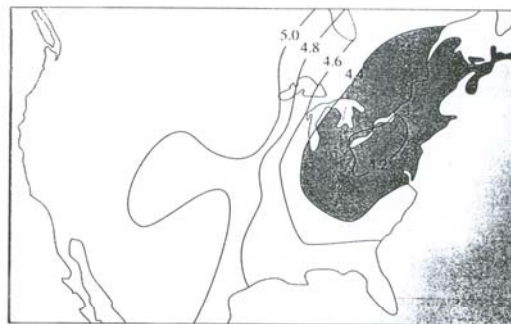
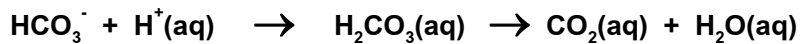
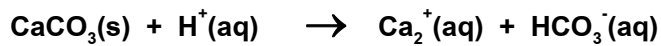
และอาจจะให้สารต่อเป็น



รูปที่ 15.5 วัฏจักรของสารประกอบไนโตรเจนที่เกี่ยวกับสารมลพิษทางอากาศ

ผลกระทบเนื่องจากฝนกรด

(1) ไนตริกออกไซด์และซัลเฟอร์ออกไซด์เป็นมลพิษปฐมภูมิที่ก่อให้เกิดกรดแก่ไนตริกและซัลฟูริกตามลำดับ อันก่อให้เกิดภาวะฝนกรดดังตัวอย่างที่พบทั้งในอเมริกาและยุโรปดังแสดงในรูปที่ 10.6 ฝนกรดจะมีผลกระทบที่สำคัญกับระบบนิเวศในน้ำโดยเฉพาะสิ่งมีชีวิตซึ่งจะเกิดผลกระทบมากหรือน้อยนั้นยังขึ้นกับชนิดของดินหรือหินที่น้ำอยู่กล่าวคือบริเวณที่เป็นหินปูนจะประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ซึ่งสามารถทำให้น้ำเป็นกลางได้เนื่องจากมีสมบัติเป็นเบสจึงสามารถทำปฏิกิริยากับกรดในน้ำได้ดังสมการ



Acid rain in central North America, 1985
(a)



Acid rain in Europe, 1985
(b)

รูปที่ 15.6 แสดงพีเอชของฝนกรดที่เกิดใน (a) อเมริกาเหนือ (b) ยุโรป

(2) ความเป็นกรดของน้ำจะไปลดความสามารถในการเจริญเติบโตของพืชบางชนิดและระบบน้ำจืด เนื่องจากไปมีผลให้น้ำลดลงโดยการลดปริมาณ ที่บริเวณผิวน้ำ ซึ่งดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้เมื่อลดปริมาณลงประกอบกับภาวะเรือนกระจกร่วมด้วยจึงทำให้ลำธารเล็กๆ ซึ่งเป็นแหล่งของทะเลสาบค่อยๆ หายไป

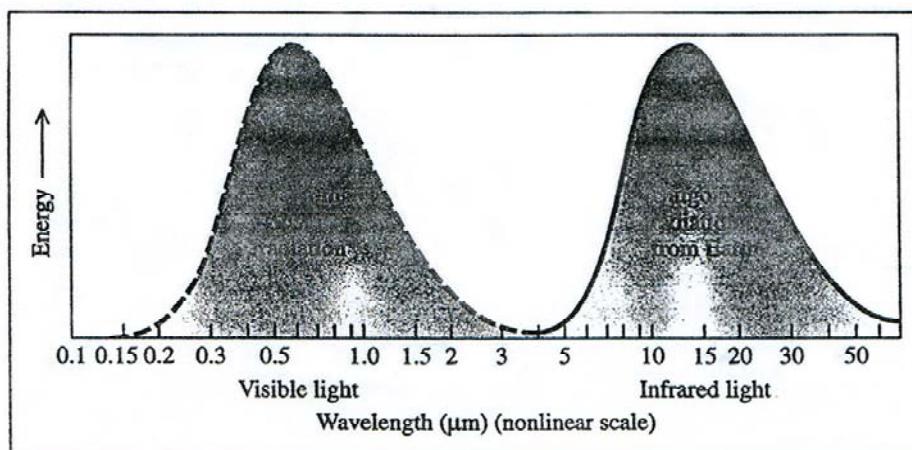
(3) มีผลต่อต้นไม้เนื่องจากความเป็นกรดในดินทำให้เกิดการละลายของธาตุบางชนิดซึ่งไปขัดขวางการดูดอาหารของต้นไม้ โดยค่าพีเอชที่พบว่าทำให้เกิดผลเสียต่อดินคือ 5.0-2.1

(4) ความเป็นกรดในน้ำมีผลให้ธาตุอลูมิเนียมถูกละลายออกจากหินเพิ่มปริมาณมากขึ้นมีผลทำให้ปลาและพืชในน้ำมีปริมาณลดน้อยลง

15.9 คาร์บอนไดออกไซด์และสารอื่นที่เกี่ยวข้องกับปรากฏการณ์เรือนกระจก (The greenhouse effect)

แนวคิดและกลไกในการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก

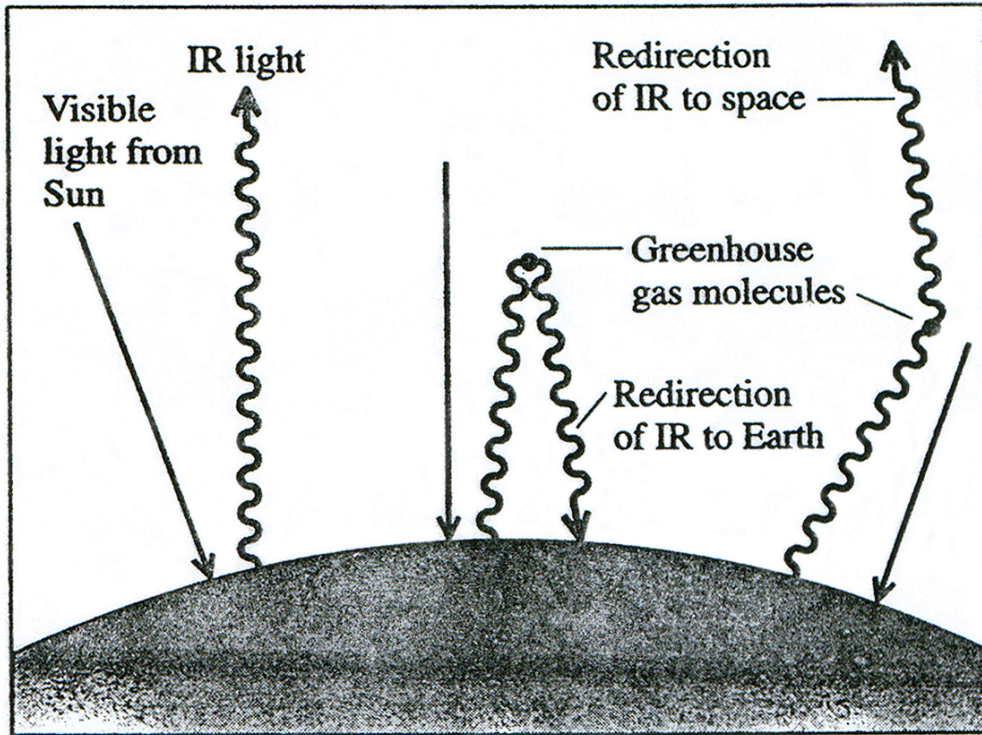
ปรากฏการณ์เรือนกระจก (greenhouse effect) เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดเมื่อรังสีความร้อนอินฟราเรดถูกสะท้อนกลับจากโลกแล้วถูกดูดซับโดยแก๊สที่มีในโลกแล้วไม่สามารถที่จะถ่ายเทออกไปนอกโลกได้ทำให้อุณหภูมิภายในโลกสูงขึ้นกว่าปกติ กลไกการเกิดนี้อธิบายการเกิดเริ่มต้นที่ผิวของโลกและบรรยากาศพบว่าได้มีการเก็บพลังงานที่ได้จากแสงอาทิตย์ เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 15.6 จะเห็นได้ว่าพลังงานสูงสุดจากดวงอาทิตย์ที่ส่องมายังโลก(Income solar radiation) นั้นจะอยู่ในช่วงของแสงที่ตามองเห็นระหว่าง $0.40 \mu\text{m}$ ถึง $0.75 \mu\text{m}$ และอีกช่วงหนึ่งเป็นรังสีอินฟราเรดที่มีช่วงความยาวคลื่นระหว่าง $0.8 \mu\text{m}$ ถึง $3 \mu\text{m}$ จากรูปนี้แสดงให้เห็นได้คร่าวๆ ว่ารังสีแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงที่ส่องจากดวงอาทิตย์มากที่สุดคืออินฟราเรดและรังสีที่มองเห็นด้วยตา ส่วนรังสีอัลตราไวโอเล็ต (ความยาวคลื่น $< 0.4 \mu\text{m}$) ถูกกรองออกที่ชั้นบรรยากาศสตราโตสเฟียร์และทำให้อากาศร้อนที่ชั้นนี้แทนที่จะร้อนที่ใกล้ผิวโลก ถ้าพิจารณาจากความยาวคลื่นทั้งหมดจากแสงอาทิตย์ที่ส่องมายังโลกพบว่า 50



รูปที่ 15.7 การกระจายของความยาวคลื่นของแสงที่มาจากแสงอาทิตย์ (จุดไข่ปลา) และจากผิวโลกและอากาศชั้นโทรโปสเฟียร์ (เส้นทึบ)

จากรูปที่ 15.7 ถ้าพิจารณาพลังงานแสงขาออก (เส้นทึบในรูป) เป็นรังสีในช่วงอินฟราเรดทั้งหมดโดยอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 4 μm ถึง 50 μm ซึ่งจัดเป็นช่วงรังสีความร้อน แต่พบว่ารังสีอินฟราเรดไม่ได้ถูกสะท้อนออกจากโลกทั้งหมดเนื่องจากจะถูกดูดซับโดยแก๊สบางประเภท เช่น CO_2 ในบรรยากาศ เมื่อแก๊สเหล่านี้ดูดซับรังสีอินฟราเรดไว้ไม่นานก็จะถูกปล่อยรังสีอินฟราเรดจากแก๊สที่ดูดซับนี้ในทิศทางที่ไม่เหมือนกันดังแสดงในรูปที่ 15.8

ดังนั้นรังสีความร้อนอินฟราเรดก็就会被ดูดซับบนพื้นโลกอีกครั้งหนึ่งจึงทำให้อากาศและผิวโลกมีอุณหภูมิที่สูงขึ้น



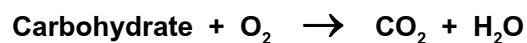
รูปที่ 15.8 ทิศทางของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกบนโลก

แก๊สที่ก่อให้เกิดภาวะเรือนกระจก

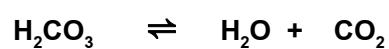
แก๊สหลักที่มีความสามารถในการดูดซับรังสีอินฟราเรดช่วงความยาวคลื่นในขณะย้อนกลับจากโลกได้คือ คาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) และไอน้ำ (H₂O) จึงจัดเป็นแก๊สเรือนกระจกที่สำคัญโดยเฉพาะ CO₂ ซึ่งเกิดจากกิจกรรมมนุษย์และธรรมชาติ

แหล่งที่มาของคาร์บอนไดออกไซด์

1. จากธรรมชาติ จากการหายใจของพืช



หรือจากน้ำทะเล



2. มนุษย์ทำขึ้น (Anthropogenic) การถางป่า การเผาไหม้เชื้อเพลิงที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบเช่น ถ่านหิน น้ำมันและแก๊ส ดังสมการ



นอกจากคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำแล้วก็พบว่าแก๊สบางประเภทก็มีสมบัติแบบเดียวกับ CO_2 และ H_2O ดังอธิบายแล้ว ได้แก่ มีเทน (CH_4) ไนตรัสออกไซด์ (N_2O) CFC-11 HCFC-22 เป็นต้น ทำให้การนำสารเคมีมาใช้ในปัจจุบันจึงจะต้องเพิ่มความระมัดระวังในการนำมาใช้มากขึ้นโดยจะต้องศึกษาเปรียบเทียบเทอมที่สำคัญต่างๆ เช่น สมบัติในการทำให้โลกร้อนขึ้นมีค่าเท่าใด อายุของสารในบรรยากาศ ฯลฯ เป็นต้น

ปัญหาในปัจจุบันของโลกที่เกิดคือ ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นแก๊สหลักและแก๊สอื่นๆ ที่ทำให้เกิดภาวะเรือนกระจกมีแนวโน้มสูงมากยิ่งขึ้นทุกปี ได้มีการคาดหมายว่าจะส่งให้อุณหภูมิของบรรยากาศโลกในกลางศตวรรษนี้จะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงทางธรรมชาติและสิ่งมีชีวิตในโลกได้ดังนี้

(1) การเปลี่ยนแปลงของฤดูกาลและอากาศ โดยทำให้ระยะเวลาของฤดูกาลเกิดการเปลี่ยนแปลงและมีความคลาดเคลื่อนเช่น ฤดูหนาวสั้นลง ความถี่ของการเกิดพายุและฝนที่เพิ่มมากขึ้นและมีผลต่อการก่อให้เกิดทะเลทรายแห่งใหม่ๆ ได้ในที่สุด

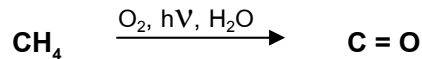
(2) การเพิ่มของระดับน้ำทะเล เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงมากขึ้นจะทำให้น้ำแข็งบริเวณขั้วโลกละลายออกมาทำให้ระดับของน้ำทะเลทั่วโลกเพิ่มมากขึ้นประมาณ 0.2–2.2 มิลลิเมตร ทำให้พื้นที่ราบเกิดภาวะน้ำท่วม

(3) ระดับน้ำทะเลที่สูงขึ้นจะทะลักเข้ามาในน้ำจืดอันส่งผลกระทบต่อระบบนิเวศน์วิทยาของสัตว์ในน้ำตัวอย่าง เช่น การเคลื่อนย้ายที่อยู่ของสัตว์น้ำ การสูญพันธุ์ของสัตว์น้ำบางชนิด

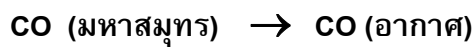
15.10 คาร์บอนมอนนอกไซด์

เป็นแก๊สที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น เกิดจากปฏิกิริยาการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของเชื้อเพลิงที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบได้แก่ น้ำมัน แก๊ส คาร์บอนหรือ ควันบุหรี่ กรณีในบ้าน สำหรับ

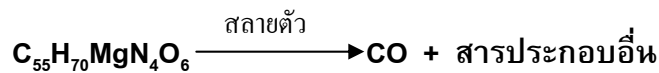
1. ปฏิกิริยาออกซิเดชันมีเทนในบรรยากาศโดยอาศัย โอโซน แสงแดด และน้ำดั่งสมการ



2. CO จากมหาสมุทรเป็นแหล่งที่ให้ CO มากเป็นอันดับที่สอง

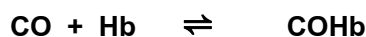


3. การสลายตัวของคลอโรฟิลล์ ให้ปริมาณ CO มากเป็นอันดับ 3 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



ผลของคาร์บอนมอนนอกไซด์

20 % ของคนในอเมริกาตายด้วยสารพิษนั้นเกิดจากคาร์บอนมอนนอกไซด์ เนื่องจากคาร์บอนมอนนอกไซด์จะสามารถที่จะรวมตัวกับเฮโมโกลบินในเม็ดเลือดได้ดีกว่า ออกซิเจนถึง 200 เท่า ดังนั้นเมื่อร่างกายได้คาร์บอนมอนนอกไซด์เข้าไปก็จะรวมตัวกันเป็น คาร์บอกซีเฮโมโกลบินได้ตามปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ดังนี้



จึงมีผลทำให้การลำเลียงออกซิเจนของร่างกายเกิดความผิดปกติ และผลต่อร่างกายจะแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับปริมาณของระดับคาร์บอกซีเฮโมโกลบินดังสรุปในตารางต่อไปนี้

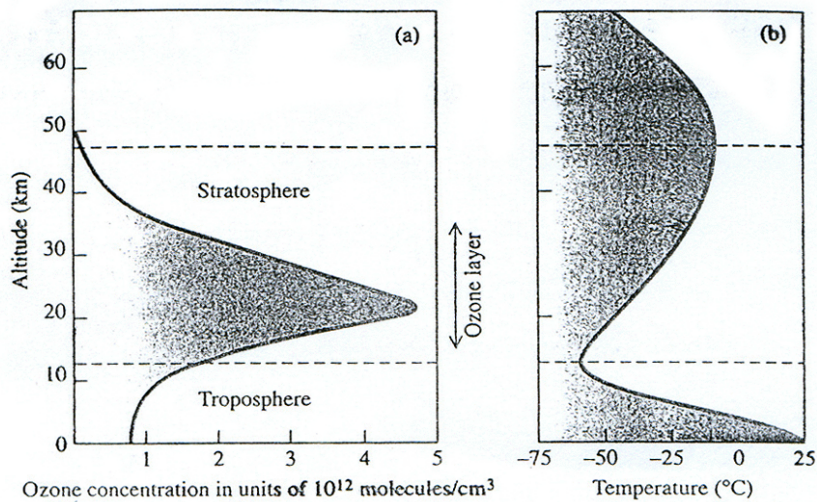
ระดับ COHb ในเลือด (%)	ผลต่อร่างกาย
น้อยกว่า 1.0	ไม่มีผล
1.0-2.0	มีผลต่อพฤติกรรมเป็นบางครั้ง
2.0-5.0	มีผลต่อระบบสมองส่วนกลาง
มากกว่า 5.0	การทำงานของหัวใจผิดปกติ
10.0-80.0	ปวดศีรษะ อาเจียน หายใจล้มเหลว ตาย

ในสภาวะอากาศที่มีคาร์บอนมอนนอกไซด์น้อยกว่า 100 ppm จะสามารถคำนวณความเข้มข้นของคาร์บอนซีเฮโมโกลบินที่สภาวะสมดุลในร่างกายของมนุษย์ได้จากสมการดังนี้

$$\% \text{COHb} = 0.16 (\text{ ความเข้มข้นของ CO ในอากาศหน่วย ppm }) + 0.5$$

15.11 โอโซน

โอโซนเป็นแก๊สที่มีจุดเดือด-112°เซลเซียส หน่วยที่ใช้ระบุปริมาณคือ Dobson Unit (DU) ค่า 100 DU จะมีค่าเท่ากับความหนาของโอโซนบริสุทธิ์หนึ่งมิลลิเมตรที่ศูนย์องศาเซลเซียสความดันหนึ่งบรรยากาศ ในบรรยากาศชั้นสตราโตสเฟียร์ซึ่งอยู่ในช่วงความสูงจากพื้นโลก 10 ถึง 50 กิโลเมตร นั้นพบว่ามีโอโซนปริมาณโดยเฉลี่ยมากกว่าในชั้นโทรโปสเฟียร์ดังแสดงในรูปที่ 15.9 (a) โอโซนไม่จัดเป็นสารมลพิษทางอากาศในชั้นสตราโตสเฟียร์ เพราะสามารถที่จะดูดซับรังสีอัลตราไวโอเล็ตที่มีอันตรายต่อมนุษย์คือช่วงแรก 200-300 nm และช่วงที่สอง 295-325 nm เนื่องจากรังสีอัลตราไวโอเล็ตอาจแบ่งตามช่วงความยาวคลื่นที่มีผลต่อสิ่งมีชีวิตได้เป็น 3 ช่วงคือ UV-A (315-400 nm) ไม่มีผลต่อสิ่งมีชีวิต ช่วง UV-B (280-315 nm) ก่อให้เกิดอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตบนโลกได้ถ้าได้รับในระยะยาว และช่วง UV-C (<280 nm) เป็นช่วงที่มีผลในการทำลายสิ่งมีชีวิตทุกชนิดบนโลกได้อย่างรวดเร็ว ปริมาณโอโซนในชั้นสตราโตสเฟียร์แปรผันตามความสูงมีผลที่ทำให้อุณหภูมิของบรรยากาศในชั้นนี้สูงขึ้นตามความสูงของบรรยากาศ (รูป 15.9 b) นอกจากโอโซนในชั้นนี้จะมีผลต่อการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตแล้ว ยังพบว่าแก๊สออกซิเจนรวมถึงแก๊สอื่นเช่นไนโตรเจนในชั้นบรรยากาศนี้และที่สูงกว่าก็มีผลต่อการดูดกลืนแสงดังกล่าวด้วย โดยเฉพาะออกซิเจนในชั้นที่สูงกว่าสตราโตสเฟียร์ จะดูดกลืนในช่วงความยาวคลื่น 120-220 nm จึงส่งผลให้รังสีที่มีความยาวคลื่นสั้นกว่า 220 nm ไม่ส่องมายังผิวโลกได้ หรือกล่าวได้ว่าแก๊สออกซิเจนในชั้นนี้ช่วยในการกรองแสงอัลตราไวโอเล็ตได้ในบางส่วนของช่วงความยาวคลื่น 220-240 nm ทำให้รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงที่มีผลต่อสิ่งมีชีวิตบนโลกไม่สามารถผ่านมายังพื้นโลกได้



รูปที่ 15.9 แสดงความสูงจากพื้นโลก (a) ความเข้มข้นของโอโซน
(b) อุณหภูมิของอากาศซึ่งสัมพันธ์กับ

ปริมาณค่าเฉลี่ยโอโซนในแถบขั้วโลกเหนือและใต้ประมาณ 450 DU และส่วนอื่นของโลกจะมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 300 DU กรณีของหลุมโอโซน (Ozone hole) หมายถึงช่วงของบรรยากาศในชั้นสตราโตสเฟียร์ที่เบาบางลง ตัวอย่างเช่นหลุมโอโซนที่บริเวณขั้วแอนตาร์กติคมีค่าความเข้มข้นโอโซนเท่ากับ 150 DU

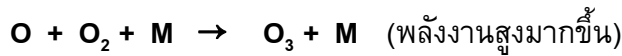
ปฏิกิริยาการสร้างโอโซน

มีโอโซนประมาณ 90%ที่อยู่ในบรรยากาศชั้นนี้เนื่องจากปฏิกิริยากับแสงอาทิตย์ดังนี้

(1) โมเลกุลของออกซิเจนในชั้นสตราโตสเฟียร์เกิดการแตกตัวกลายเป็นออกซิเจนอะตอมโดยรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าดังนี้



(2) เกิดปฏิกิริยาสามโมเลกุลมาจับกัน (three-body reaction) โดยออกซิเจนอะตอมเกิดจาก (1) จะชนอย่างรวดเร็วกับออกซิเจนในบรรยากาศเกิดเป็นโอโซนและให้พลังงานสูงขึ้น จึงต้องมีโมเลกุลที่สาม (third-molecule, M) มารับพลังงานส่วนเกินไปเพื่อให้ได้เป็นโอโซนที่เสถียรมากขึ้นและอยู่ร่วมกับ M ได้ดังสมการ



หมายเหตุ (1) M ที่กล่าวนี้เป็นสปีชีส์อื่นๆ ได้แก่ N_2 หรือ O_2

(2) ปฏิกิริยานี้พบว่ามีส่วนทำให้อุณหภูมิของอากาศในชั้นนี้สูงกว่าชั้นอื่น

ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการสลายตัวของโอโซน

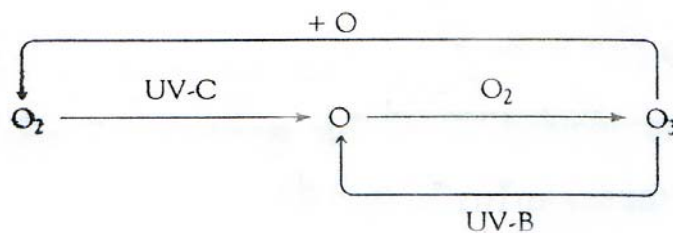
ในอากาศชั้นสตราโตสเฟียร์จะมีการสลายตัวของโอโซนได้เป็น 2 แบบคือ

(1) แบบไม่ต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดจากการที่โอโซนดูดกลืนแสงอุลตราไวโอเล็ตในช่วงความยาวคลื่น $< 320 \text{ nm}$ (UV-B) เกิดเป็นออกซิเจนอะตอมและโมเลกุลตั้งสมการ

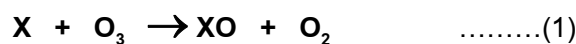


หรือสลายโดย O : $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2\text{O}_2$

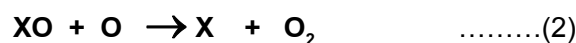
กระบวนการสร้างและสลายโอโซนโดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะสามารถสรุปมาได้ดัง Chapman cycle ดังรูป



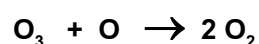
(2) แบบอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าแทนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย x กลไกที่เกิดเริ่มต้นคือ x จะไปดึงออกซิเจนอะตอมจากโอโซนตั้งสมการ



XO ที่เกิดจะทำปฏิกิริยาต่อกับออกซิเจนอะตอมซึ่งมีปริมาณมากในชั้นสตราโตสเฟียร์



เมื่อรวมสมการ (1) และ (2) ด้วยกันจะได้ปฏิกิริยารวมเป็น



การลดลงของโอโซนเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นอะตอมของคลอรีนหรือโบรมีน

อะตอมคลอรีน (Cl) และอะตอมโบรมีน (Br) ที่มีผลต่อการลดลงของโอโซนส่วนหนึ่งมาจากธรรมชาติโดยการสลายตัวจากคลอรีนมีเทน (CH_3Cl) ที่ถูกปล่อยจากมหาสมุทร จากภูเขาไฟระเบิดและเมททิลโบรไมด์ (CH_3Br) ตามลำดับ แล้วเคลื่อนที่อย่างช้าๆ ไปที่ชั้นสตราโตสเฟียร์ แต่อะตอมทั้งสองชนิดนี้พบว่าส่วนใหญ่เกิดจากสารเคมีที่มนุษย์ใช้คือ พวกลีเอฟซี, CFC s(chlorofluorocarbon) และฮาโลน (สารประกอบโบรมีนที่มีสูตรคล้ายกับซีเอฟซี โดยมี Br แทนที่ Cl)

สารซีเอฟซี , Chlorofluorocarbons (CFCs)

สารซีเอฟซีบางครั้งถูกเรียกว่าฟรอน เป็นสารประกอบที่มีคาร์บอนหนึ่งหรือสองอะตอมรวมตัวกับอะตอมของคลอรีนหรือฟลูออรีน ถูกค้นพบตั้งแต่ปี ค.ศ. 1930 เนื่องจากมีสมบัติที่ดีหลายประการ เช่น ไม่ก่อให้เกิดอันตรายต่อผู้ใช้ ไม่ติดไฟ มีความเสถียร และที่สำคัญคือ สามารถใช้ประโยชน์ทางอุตสาหกรรมได้หลายทาง จึงถูกนำมาใช้กันอย่างมากมายอันได้แก่ สารทำความเย็น สารทำให้โฟมพองตัว และตัวทำละลายเพื่อใช้ในการทำความสะอาด

สูตรทางเคมีของสารซีเอฟซี

เพื่อให้ง่ายต่อการเรียกชื่อสารซีเอฟซีทั่วไปจะใช้โค้ดทางการค้า เช่น CFC-11 การเรียกชื่อโดยการใช้เลขที่โค้ดมีระบบดังนี้

เมื่อแทนสัญลักษณ์ทั่วไปคือ **CFC-xyz**

- โดย x หมายถึงจำนวนอะตอมของคาร์บอน (C) ลบด้วย 1 (จะไม่ระบุค่ากรณีผลที่ได้เป็นศูนย์)
- y หมายถึงจำนวนอะตอมของไฮโดรเจน (H) บวกด้วย 1
- z หมายถึงจำนวนอะตอมของฟลูออไรด์ (F)

วิธีที่จะทราบสูตรทางเคมีทำได้โดยนำค่าตัวเลขที่มีในโค้ดของสารซีเอฟซีบวกกับเลข 90 ก็จะได้ตัวเลขที่แสดงถึงจำนวนอะตอมของคาร์บอน ไฮโดรเจนและฟลูออรีนในหนึ่งโมเลกุลตามลำดับตัวอย่าง CFC-11 ค่าตัวเลขที่ได้คือ 101 นั่นคือ จำนวนอะตอมของคาร์บอน ไฮโดรเจนและฟลูออรีนเป็น 1,0 และ 1 ตามลำดับ เนื่องจากจำนวนอะตอมทั้งหมดของธาตุทั้งหมดที่เข้าแทนที่สารประกอบอัลเคนไฮโดรคาร์บอนจะมีค่าเท่ากับ $2n+2$ (n = จำนวนอะตอมของคาร์บอน) นั่นคือ จำนวนอะตอมทั้งหมดของธาตุที่เข้าแทนที่เท่ากับ

ตัวอย่างและสมบัติของสารซีเอฟซีที่ถูกนำมาใช้

CFC-12 (CFCl₂) dichlorodifluoromethane เริ่มถูกนำมาใช้เป็นตัวทำความเย็นในตู้เย็นตั้งแต่ปี ค.ศ. 1930 แทนการใช้แก๊สที่มีพิษแอมโมเนียและซัลเฟอร์ไดออกไซด์เตรียมได้จากปฏิกิริยาของคาร์บอนเตตระคลอไรด์และไฮโดรเจนฟลูออไรด์มีจุดเดือดที่ -28°C ปัจจุบันก็ยังคงถูกใช้เป็นตัวทำความเย็นในเครื่องปรับอากาศรถยนต์ ภายหลังจากสงครามโลกครั้งที่ 2 พบว่า เปลี่ยนสถานะ CFC-12 จากของเหลวเป็นแก๊สจะทำให้เกิดฟองเล็กๆ ได้ โฟมพลาสติกทำให้มีสมบัติเป็นฉนวนกันความร้อนได้

CFC-11 (CFCl₃) trichlorofluoromethane เป็นของเหลวมีจุดเดือดที่ +24 °C. เป็นสารเคมีที่ใช้ในการทำให้เกิดเป็นรูโฟมประเภทนิ่มเพื่อผลิตผลิตภัณฑ์เครื่องใช้พวกหมอนพรมและเบาะรองนั่งในรถ

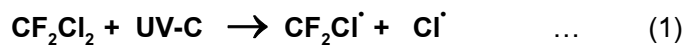
ทั้ง CFC-11 และ CFC-12 ยังถูกนำไปใช้เป็นแก๊สนำในกระป๋องสเปรย์อย่างแพร่หลายและสืบเนื่องมาจากการลดลงของโอโซนที่ค้นพบในปี ค.ศ. 1974 จึงได้มีการประกาศให้ใช้สารอื่น เช่น บิวเทนแทนสารทั้งสองนี้ในกระป๋องสเปรย์โดยเฉพาะในอเมริกา แคนาดา สวีเดน และนอร์เวย์

CFC-13 (CF₂Cl-CFCl₂) ได้เคยถูกนำมาใช้เป็นน้ำยาเซ็ดล้างอุปกรณ์ไฟฟ้า แต่ไม่มีการใช้ปัจจุบันนี้

ฮาลอน ส่วนใหญ่ได้ถูกนำมาใช้ในด้านดับเพลิง เนื่องจากเป็นสารที่มีค่าความหนาแน่นสูงและจะแตกตัวให้อะตอมของโบรมีนที่ไปจับอนุมูลไฮโดรเจนของกระบวนการติดไฟ จึงทำให้ปฏิกิริยาหยุดได้ และบางชนิดก็นำมาใช้ในการกำจัดพวกแมลงที่อยู่ในดิน เช่น เมททิลโบรไมด์

ผลของสารซีเอฟซีและฮาลอน

เนื่องจากสมบัติที่เสถียรของสารซีเอฟซี จึงพบว่าเมื่อถูกนำมาใช้หรือปล่อยจากธรรมชาติแล้วจะไม่ถูกกำจัดออกโดยกระบวนการใดๆ อันได้แก่ การละลาย การทำปฏิกิริยากับแก๊สในบรรยากาศ หรือ ปฏิกิริยากับแสงที่มองเห็นด้วยตาหรือกับ UV-A แต่สามารถ



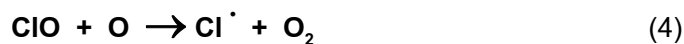
อนุมูลอิสระคลอรีนจะเข้าทำปฏิกิริยากับ (ทำลาย) โอโซนที่มีในชั้นสตราโตสเฟียร์ดังนี้



เนื่องจากในบรรยากาศชั้นนี้จะมีออกซิเจนอะตอมที่เกิดจากโอโซนทำปฏิกิริยากับแสง



คลอรีนออกไซด์ที่เกิดจาก (1) จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนอะตอมที่เกิดจาก (3) ได้ต่อดังนี้



อนุมูลอิสระคลอรีนจาก (4) จะเข้าสู่วัฏจักรของปฏิกิริยาการทำลายโอโซนจากปฏิกิริยาที่ 2-4 ต่อไปอีก

สำหรับกลุ่มของฮาโลนก็สามารถลดปริมาณโอโซนได้เช่นกัน และพบว่าเมื่อเทียบกับกลุ่มซีเอฟซีแล้วมีข้อเสียมากกว่า ได้แก่ อะตอมโบรมีนแตกตัวได้ง่ายกว่าอะตอมคลอรีน ทั้งสารซีเอฟซีและฮาโลนจะไปลดปริมาณโอโซนในบรรยากาศที่อยู่ในชั้นสตราโตสเฟียร์ ซึ่งสามารถดูดซับรังสีอัลตราไวโอเล็ตที่ได้มีพลังงานสูงทั้งช่วง C และ B จึงทำให้สิ่งมีชีวิตบนพื้นโลกได้รับรังสีอัลตราไวโอเล็ตโดยเฉพาะที่ช่วง B และก่อให้เกิดอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตได้ดังนี้

(ก) ทำให้เกิดโรคมะเร็งที่ผิวหนัง เนื่องจากพบว่า 20 % ของรังสีในช่วงนี้จะถูกดูดซับโดยเม็ดสีที่ผิวหนังชั้นนอกของมนุษย์ มีการคาดหมายว่าอัตราการเกิดโรคนี้อาจเพิ่มมากขึ้น 1-2 % เมื่อปริมาณโอโซนลดลง 1% โดยโอโซนที่ลดนี้เรียกว่า รูรั่วของโอโซน

ในปี 1957 Dr. Joe Farman และคณะได้เริ่มทำการสำรวจปริมาณโอโซนในชั้นสตราโตสเฟียร์ กลุ่มสำรวจนี้พบรูรั่วของโอโซนในชั้นบรรยากาศเขตขั้วโลกใต้บริเวณที่ใกล้

(ข) ทำให้เกิดโรคทางตาที่เรียกว่า ต้อกระจก (cataracts) ซึ่งมักเกิดกับคนสูงอายุ แต่พบว่าอัตราการเกิดของโรคนี้มีมากขึ้นในวัยหนุ่มสาว เพราะรังสีอัลตราไวโอเล็ตช่วง B มากขึ้น เมื่อรังสีอัลตราไวโอเล็ตผ่านเข้าทางเลนส์ตาแล้วจะกระตุ้นให้สร้างสารเคมีที่มีความว่องไวและเกิดการสร้างสารใหม่รวมกันแล้ว ทำให้เกิดเป็นต้อกระจก คาดว่าถ้ารังสีช่วงนี้เพิ่มขึ้น 10 % จะทำให้คนที่อายุประมาณ 50 ปี มีโอกาสเป็นโรคนี้เพิ่มมากขึ้น 6 %

(ค) ภูมิคุ้มกันของมนุษย์จะลดลง ทำให้มีโอกาสเจ็บป่วยได้มากขึ้น

(ง) ประสิทธิภาพในการสังเคราะห์แสงจะลดลง

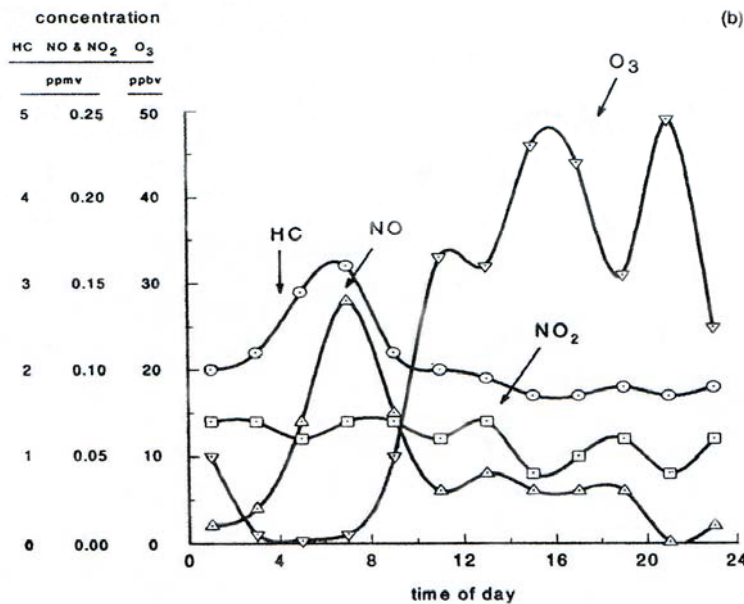
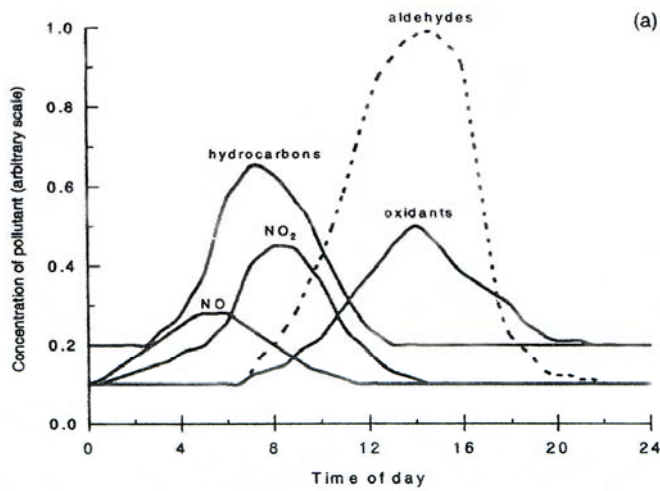
สารที่ใช้ทดแทน CFCs

HCFCs , hydrofluorochlorocarbons เป็นสารที่ประกอบด้วยอะตอมของ ไฮโดรเจน คลอรีน ฟลูออรีน และคาร์บอนที่มีสมบัติข้างต้นนี้และเริ่มคิดนำมาใช้แทน CFCs ซึ่งควราในปี ค.ศ. 1990 แต่มีข้อเสียบางประการเช่น ติดไฟได้ง่าย มีพิษต่อมนุษย์

HFCs , hydrofluorocarbons ประกอบด้วยอะตอมของไฮโดรเจน ฟลูออรีน และคาร์บอน เป็นสารที่ใช้ทดแทนซีเอฟซีแบบถาวรและค่อนข้างจะเป็นที่ยอมรับมากกว่าเพราะจากสูตรของสารเคมีพบว่าจะให้ผลในแง่การไม่ทำลายโอโซนเนื่องจากไม่มีอะตอมของคลอรีน อีกทั้งฟลูออรีนในโมเลกุลจะมีค่าพลังงานของพันธะระหว่าง C-F มีค่ามากกว่า C-Cl (C-F=441 kJmol , C-Cl=328 kJmol) ทำให้ไม่มีโอกาสที่จะแตกตัวโดยแสงได้แน่นอน ข้อดีอย่างอื่น คือ เป็นสารที่ว่องไวปานกลาง ดังนั้นจะสามารถถูกออกซิไดส์ได้ด้วยอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลในชั้นโทรโปสเฟียร์ และเป็นสารที่ไม่ติดไฟ แต่มีข้อเสียที่สำคัญคือ ราคาแพง ตัวอย่างการใช้สารกลุ่มนี้ได้แก่ HFC-134 a (CHF₂-CF₃) เป็นสารที่มีจุดเดือด -26 ใช้ทำความเย็นในตู้เย็นและเครื่องปรับอากาศของระบบรถยนต์

15.12 โฟโตเคมีคัลสม็อก (photochemical smog)

การเกิดปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัลสม็อก หมายถึง สภาวะที่เกิดหมอกควันของสารพิษซึ่งก่อให้เกิดปัญหาต่อสุขภาพมนุษย์ สัตว์และพืช เช่น ทำให้มีการระคายเคืองตา จมูก อ่อนเพลีย เป็นต้น โดยสม็อกที่เกิดดังกล่าวจัดเป็นสารมลพิษทุติยภูมิเกิดจากการที่สาร



รูปที่ 15.10 แสดงสปีชีส์และความเข้มข้นของสารเคมีที่เกิดจากปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัลสม็อก โดย (a) ตามการทดลอง (b) จากที่เกิดจริงในแคนาดาปี 1992

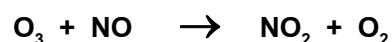
จากรูปเป็นการแสดงถึงวันที่มีอากาศร้อนและมียานพาหนะบนท้องถนนเริ่มจากเวลาในช่วงเช้าซึ่งพระอาทิตย์เริ่มส่องแสง สารมลพิษตัวเริ่มต้นที่ปล่อยจากยานคือไนตริกออกไซด์และสารอินทรีย์ที่เป็นไอจะค่อยๆ มีปริมาณเพิ่มมากขึ้น เมื่อไนตริกออกไซด์มีความเข้มข้นสูงสุดก็จะเริ่มมีปริมาณลดลง ซึ่งเป็นขณะเดียวกับที่ไนโตรเจนไดออกไซด์เริ่มเข้มข้นมากขึ้นช่วงประมาณแปดโมงเช้า ไฮโดรคาร์บอนและไนโตรเจนออกไซด์เริ่มมีความเข้มข้นลดลงพร้อมๆ กันซึ่งเป็นช่วงที่สารกลุ่มออกซิแดนซ์และอัลดี-ไฮด์เริ่มมีความเข้มข้นสูงขึ้นโดยจะค่อนข้างเข้มข้นมากในช่วงเที่ยงวันถึงบ่าย

กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัลในบรรยากาศเขียนได้ดังนี้

1. Primary photochemical reaction เกิดเป็นอะตอม oxygen ที่สภาวะพื้น , O(3p)



2. Reaction involving oxygen species (M คือ สารที่สามารถดูดพลังงานเรียกว่า third body)



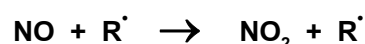
ปฏิกิริยาระหว่าง O₃ และ NO จะเกิดเร็วมาก

3. Organic free radicals จาก hydrocarbon (RH)



(RO[·] เป็น free radical ซึ่งอาจจะมีหรือไม่มี O ก็ได้)

4. Chain propagation , branching and termination

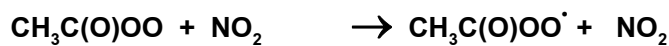


กรณีนี้ R จะมีออกซิเจนด้วย ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาหนึ่งของ Chain propagation reaction ซึ่งเกี่ยวข้องกับ NO



ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยา แพลกโซ่ ที่ง่ายที่สุดซึ่งเกิดได้เนื่องจาก NO₂ เป็น radical ที่อิสระในสภาวะที่มีหมอกอยู่ในบรรยากาศ และพร้อมปฏิกิริยาอาจจะมีปฏิกิริยา NO เกิดขึ้นด้วยกลไกโซ่อาจจะหยุดได้เมื่อ อนุมูลอิสระ RO[•] ทำปฏิกิริยากันเองซึ่งเป็นสิ่งที่เกิดได้ยากที่ความเข้มข้นต่ำๆ

PAN เป็นสารพิษสำคัญที่เกิดจากปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัลซึ่งมีผลต่อการทำลายต้นไม้โดยทำให้ใบไม้ร่วงและเกิดโรคที่ใบไม้ (bronzing glazing) โดยพบว่าความเข้มข้นเพียง 0.02-0.05 ppm ก็จะทำให้เกิดผลดังกล่าวได้อย่างไรก็ตามพบว่าในเวลากลางคืนซึ่งไม่มีแสง PAN จะสลายตัวได้และให้แรดิคัลที่จะทำปฏิกิริยาต่อเนื่องได้ดังนี้



สารในกลุ่มเดียวกับ PAN ที่พบมากคือ PBN (peroxybenzoyl nitrate, C₆H₅C(O)OONO₂) ในปฏิกิริยาโฟโตเคมีคัลเกิดจากไฮโดรคาร์บอนชนิดที่เป็นอะโรมาติก เป็นสารชนิดที่พบในบรรยากาศที่เป็นพิษโดยทำให้แสบตา PBN เป็นสารที่ว่องไวในสภาวะที่ไม่มีแสงจึงเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวและให้ปฏิกิริยาถูกโซ่ได้เช่นกับ PAN สารอื่นๆ ที่ถูกปล่อยออกมาได้โดยปฏิกิริยาแบบเดียวกันได้แก่ PPN (peroxybenzoyl nitrate, peracetic acid (CH₃(CO)OOH), acetylperoxide (CH₃(CO)OO(CO)CH₃), m-butyl hydroperoxide (CH₃CH₂OOH) และ tert-butylhydroperoxide (CH₃)₃COOH เป็นต้น